

学校编码: 10384

分类号____密级____

学 号: 200336006

UDC_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

高价铼氧化物结构及其氧转移机理研究

Mechanistic investigation of the oxygen transfer reactivity of rhenium(VII) oxo complexes

杨佩颢

指导教师姓名: 何旭敏 副教授

徐 昕 教授

专 业 名 称: 高分子化学与物理

论文提交日期: 2007 年 1 月

论文答辩时间: 2007 年 1 月

学位授予日期: 2007 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2007 年 1 月

高价铈氧化物的结构与氧转移机理研究

杨佩懿

指导教师

何旭敏
副教授

徐昕教授

厦门大学

厦门大学学位论文原创性声明

兹呈交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文而产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用学位论文的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交论文的纸质版和电子版，有权将学位论文用于非盈利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅，有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索，有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

本论文属于

1. 保密（），在 年解密后适用本授权书。
2. 不保密（☒）

（请在以上相应括号内打“√”）

作者签名：

日期： 年 月 日

导师签名：

日期： 年 月 日

摘 要

氧转移反应是氧化还原中最基本的形式之一。从工业上的选择氧化和 deNO_x 过程, 到生物体内新陈代谢过程, 氧转移反应几乎无处不在。过渡金属端氧化合(配合)物可有效地催化氧转移过程, 其中含铼高价氧化物催化剂以其刚性的结构、多变的价态, 丰富的配位类型以及独特的反应性能引起越来越广泛的重视。本文采用密度泛函方法(B3LYP), 系统地研究了一系列 LRe(VII)O₃ 结构、谱学及其与三甲基膦间发生氧转移过程的微观机理, 主要结果总结如下:

(1) Re=O 键长按 $\text{Cp}^*\text{ReO}_3 > \text{CpReO}_3 > \text{NH}_2\text{ReO}_3 > \text{CH}_3\text{ReO}_3 > \text{HReO}_3 > \text{ClReO}_3 \approx \text{FReO}_3$ 逐渐缩短。偶极距、Re=O 键伸缩振动频率均可与此较好地关联。但 Re=O 键能则是按 $\text{CpReO}_3 < \text{Cp}^*\text{ReO}_3 < \text{NH}_2\text{ReO}_3 < \text{HReO}_3 < \text{FReO}_3 < \text{ClReO}_3 < \text{CH}_3\text{ReO}_3$ 依次升高, 和键长之间并没有明显的对应关系。随 L 不同, Re=O 键能可在很大范围内变化, 故其能在各类氧转移反应中发挥重要作用。

(2) 本文深入探讨了 R-ReO₃ 和 PMe₃ 间三种可能的氧转移途径: (a) 两步氧转移; (b) 直接氧转移; 和 (c) Re=O 插入。研究表明:

(i) 对于 CpReO₃, 途径(a) 在能量上非常有利。而对于途径(b), 顶部进攻过渡态(TS3')在能量上比底部进攻过渡态(TS3)有利得多, 轨道分析显示, 在前者中 P 可与配体上的 H 有一定的成键作用, 从而稳定了过渡态。计算表明, TS3' (Cp) 也是反应的重要竞争路径。

(ii) 从构型和热力学上看, CpReO₃ 和 Cp^{*}ReO₃ 非常相似, 但二者反应机理差异较大。如对于途径(b)和(c), 受 Cp^{*}的位阻和电子效应的影响, Cp^{*}ReO₃ 相应的过渡态比 CpReO₃ 的能量高很多(TS3, TS4)或根本无法进行(TS3')。但对于途径(a), Cp(Cp^{*})环的影响较小, 此时二者的势能曲线就非常类似。因此, 在理论研究中采用 Cp 为简化模型来研究 Cp^{*}基团的反应, 必须足够地谨慎。

(iii) 尽管在热力学上, CH₃ReO₃ 中 Re=O 键很强, 似乎不易脱氧, 但因实际反应中 CH₃ReO₂ 和 OPPh₃ 之间能生成稳定的配合物 5 (Me), 故可发生缔合式的氧转移, 这与 CpReO₃ 和 Cp^{*}ReO₃ 参与的氧转移过程有明显区别。而且此时最有利的氧转移途径变为途径(b), 理论预测的氧转移能垒为 14.4 kcal/mol, 表明该反应可在温和条件下进行。

关键词: 高价铼氧化合物, 氧转移反应、端氧、Cp^{*}ReO₃、MTO

Abstract

Oxidation/reduction by formal gain or loss of an oxygen atom is a widespread process, existing in industrial selective oxidation, deNO_x reaction, as well as C, N, and S metabolism. Recently, oxygen transfer reactions involving organorhenium oxides have been extensively investigated, mainly due to their relative stable structures, versatile valences, rich coordination types and unique catalytic patterns. Here, we present a systematic density functional (B3LYP) studies on structure, spectrum as well as oxygen transfer mechanism of a series of LRe^{VII}O₃. The main conclusions can be summarized as follows:

(1) Bond length of Re=O follows the trend that Cp^{*}ReO₃ > CpReO₃ > NH₂ReO₃ > CH₃ReO₃ > HOReO₃ > ClReO₃ ≈ FReO₃, which is in parallel with the dipole moment of Re oxides but in antiparallel with the vibrational frequency of the Re=O bond. However, bond strength of Re=O follows a different trend CpReO₃ < Cp^{*}ReO₃ < NH₂ReO₃ < HOReO₃ < FReO₃ < ClReO₃ < CH₃ReO₃, which can not correlate well with the change of the Re=O bond length. We find that the strength of Re=O could be subtly tuned by various ligands such that rhenium oxo can play a key role in the catalytic oxidation processes.

(2) We have considered three possible pathways, including stepwise oxygen transfer (**Path A**), direct oxygen transfer (**Path B**) and Re=O bond insertion (**Path C**). Our calculations show that:

(i) For CpReO₃, **Path A** is the predominant process, while **TS3'**(**Path B**) can be a competitive route. We find “top” mode direct oxygen transfer (**TS3'**) favors over the “bottom” one (**TS3**). Frontier orbital analyses show that there exists bonding interaction between P and H from ligands which stabilizes the transition state.

(ii) In terms of structure and thermodynamics, CpReO₃ and Cp^{*}ReO₃ may look similar. But their reactivities are different. For **Path B** and **Path C**, the calculated barriers of Cp^{*}ReO₃ are too high, as compared to those of CpReO₃, due to the existence of the bulky and electron-rich Cp^{*} ligand in the former. On the other hand, the potential energy curves for **Path A** look alike for both CpReO₃ and Cp^{*}ReO₃. We conclude that caution has to be taken when using Cp as a simplified theoretical model

for Cp* in the mechanism study.

(iii) It is widely accepted that the strength of Re=O in CH₃ReO₃ is too strong to be broken. Our calculations suggest that CH₃ReO₃ can undergo an associative oxygen transfer mechanism, where the formation of complex **5** (**Me**) between CH₃ReO₂ and OPPh₃ significantly stabilize the reaction path. In this case, **Path A** becomes the most feasible mechanism. The calculated barrier is only 14.4 kcal/mol, suggesting that such a process be feasible even in mild condition.

Keywords: organorhenium(VII), oxygen transfer, oxo, Cp*ReO₃, MTO

目 录

中文摘要.....	I
-----------	---

英文摘要.....	II
-----------	----

第一章 前言.....	1
-------------	---

1. 1 金属铼概况.....	1
-----------------	---

1. 2 高价铼氧化物.....	2
------------------	---

1. 2. 1 无机铼 (VII) 氧化物.....	2
----------------------------	---

1. 2. 2 有机铼 (VII) 氧化物.....	3
----------------------------	---

1. 3 MTO和Cp*ReO ₃ 的结构和反应性质.....	5
--	---

1. 3. 1 MTO和Cp*ReO ₃ 结构对比.....	5
---	---

1. 3. 2 MTO的性质和反应.....	5
------------------------	---

1. 3. 3 Cp*ReO ₃ 的结构和性质.....	7
---	---

1. 4 本文工作.....	9
----------------	---

参考文献.....	10
-----------	----

第二章 理论研究方法.....	12
-----------------	----

2. 1 HF(Hartree-Fock)方法及后自洽场方法.....	12
-------------------------------------	----

2. 2 密度泛函(DFT)及杂化密度泛函B3LYP方法.....	13
-----------------------------------	----

2. 2. 1 早期的密度泛函理论——Thomas-Fermi 模型.....	14
---	----

2. 2. 2 现代密度泛函理论.....	16
-----------------------	----

2. 2. 3 寻找交换关联函数.....	19
-----------------------	----

2. 3 本文研究工作的计算方法.....	24
-----------------------	----

参考文献.....	25
-----------	----

第三章 LReO ₃ 的结构分析.....	28
----------------------------------	----

3. 1 背景.....	28
--------------	----

3. 2 构型分析.....	29
----------------	----

3. 3 轨道分析.....	31
----------------	----

3.4 电荷分析.....	34
3.5 偶极矩分析.....	35
3.6 红外光谱分析.....	36
3.7 NMR 分析.....	37
3.8 Re—L解离能及Re—O键能分析.....	39
3.9 本章小结.....	40
参考文献.....	42

第四章 R-ReO₃ 与 PPh₃ 间氧转移的机理研究..... 44

4.1 前言.....	44
4.2 氧转移反应的热力学.....	48
4.3 R-ReO ₃ 氧转移反应机理研究.....	51
4.3.1 氧转移反应的可能途径.....	51
4.3.2 Cp 和 Cp* 参与的氧转移反应.....	53
4.3.3 MTO 参与的氧转移反应.....	58
4.4 结论.....	61
参考文献.....	62
附录.....	63

致谢.....	65
---------	----

CONTENT

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	III

Chapter 1 General

Introduction	1
1.1 The introduction of Rhenium	1
1.2 Rhenium(VII) oxo compounds	2
1.2.1 Inorganic Rhenium(VII) oxo compounds	2
1.2.2 Organic Rhenium(VII) oxo compounds	3
1.3 The structural and Reactional characteristic of Cp^*ReO_3 and MTO	5
1.3.1 Structural Comparison between MTO and Cp^*ReO_3	5
1.3.2 The structural and characteristic of MTO.....	5
1.3.3 The structural and characteristic of Cp^*ReO_3	7
1.4 Our work	9

References 10

Chapter 2 Theoretical Methods	12
2.1 Hartree-Fock and Post HF Methods	12
2.2 Density Functional Theory and Hybrid DFT	13
2.2.1 Thomas-Fermi Model.....	14
2.2.2 Hohenberg-Kohn Theory and Kohn-Sham Method.....	16
2.2.3 Exchange and Correlation Functionals.....	19

2.3 Computational Detail in our work.....	24
--	-----------

Reference.....	25
-----------------------	-----------

Chapter 3 Structural Analysis of LReO₃.....	28
---	-----------

3.1 Introduction.....	28
------------------------------	-----------

3.2 Configuration Analysis.....	29
--	-----------

3.3 Orbital Analysis.....	31
----------------------------------	-----------

3.4 Charge Analysis.....	34
---------------------------------	-----------

3.5 Dipole Moments Analysis.....	35
---	-----------

3.6 IR Analysis.....	36
-----------------------------	-----------

3.7 NMR Analysis.....	37
------------------------------	-----------

3.8 BDE of Re-L&Re=O.....	39
--------------------------------------	-----------

3.9 Conclusion.....	40
----------------------------	-----------

Reference.....	42
-----------------------	-----------

Chapter 4 Mechanism Investigation of Oxygen Transfer between

R-ReO₃ and PPh₃.....	44
---	-----------

4.1 Introduction.....	44
------------------------------	-----------

4.2 Thermo Dynamics of Oxygen Transfer Reactions.....	48
--	-----------

4.3 Oxygen Transfer Mechanism Investigation of R-ReO₃.....	51
--	-----------

4.3.1 Paths of Oxygen Transfer Reaction.....	51
---	-----------

4.3.2 Oxygen Transfer Reaction with Cp&Cp[*].....	53
---	-----------

4.3.3 Oxygen Transfer Reaction with MTO.....	58
4.4 Conclusion.....	61
Reference.....	62
Appendix.....	63
Acknowledgements.....	65

厦门大学博士论文摘要库

第一章 前言

1. 1 金属铼概况

铼属稀贵金属，在地壳中的含量仅为千万分之一左右，主要伴生于辉钼矿、稀土矿和铌钽矿中。在天然金属元素中，铼最后一个被发现。1925 年，德国化学家 W. Noddack, I. Tacke 和 O. Berg 对铂矿石、铌铁矿、钽铁矿等许多矿物进行化学分析，发现了这种原子序数为 75，原子量为 186.207 新元素，并以拉丁文 Rhenium 命名，用来纪念德国著名的河流莱茵河^[1]。

尽管对铼的研究相对较晚，但人们发现其具有+7 到-3 等多种氧化态，甚至被誉为无机和金属有机中的“变色龙”。如图 1.1 中所示，铼的氧化物，卤化物 and 卤氧化物占据着其较高价态，而羰基化合物则把铼化学拓展到负的价态^[2]。

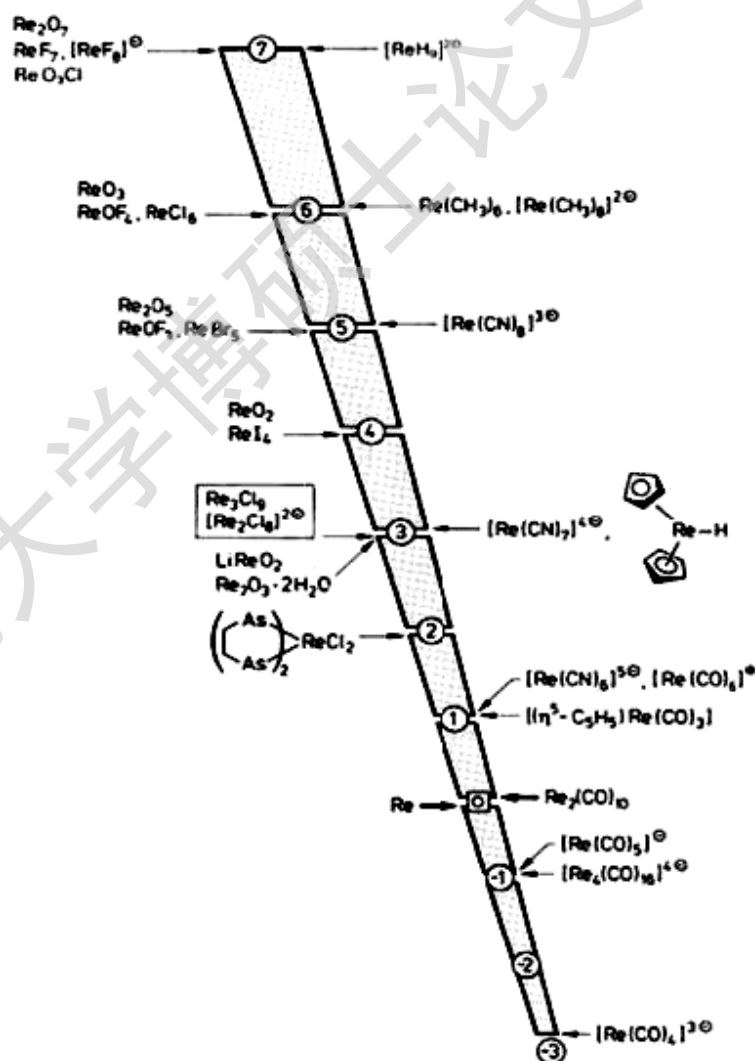


图1.1 不同价态铼化合（配合）物的典型例子^[2]

1. 2 高价铼氧化物

1. 2. 1 无机铼(VII) 氧化物

随着铼氧化物的理化方面性质的数据日益系统化,关于铼氧化物的研究也呈迅速增长的趋势,从而引发了人们对七价无机铼氧化物的重新审视。

在所有七价铼氧化物化学中,最关键的化合物 Re_2O_7 ,它可通过将金属铼放在 400°C 的氧气氛下燃烧来制备。 Re_2O_7 为白色结晶物质,易溶于水生成强酸性的高铼酸 HReO_4 ^[1]。与 Mn_2O_7 , Tc_2O_7 , RuO_4 , 和 OsO_4 类似, Re_2O_7 是一种可以在某些有机溶剂中溶解的双核氧化物^[3]。

卤氧化物 XReO_3 是最简单的铼酸的衍生物。 FReO_3 是一种不稳定的黄色粉末产物,反应性极高,在空气中即分解成氟化氢和高铼酸,它可以通过铼酸与 IF_5 的氟化反应来制备,也可以通过 HF 与 Re_2O_7 、 KReO_4 来制得,如图1.2所示。而 ClReO_3 在室温时为液体,其活性较高,制备较困难,目前相对常用制备方法是使 ReO_3 发生氯化反应。 ClReO_3 是一个强的路易斯酸,易与具有电子给予能力的配体形成配合物^[4],也可通过其端氧表现出路易斯碱性,与其他金属盐形成配合物。溴化物 BrReO_3 是一种低熔点(39.5°C)无色固体,常用的制备方法是使用 ReBr_3 与 Re_2O_7 发生溴化反应,或者是在 $100-120^\circ\text{C}$ 使 ReO_3 溴化^[3]。

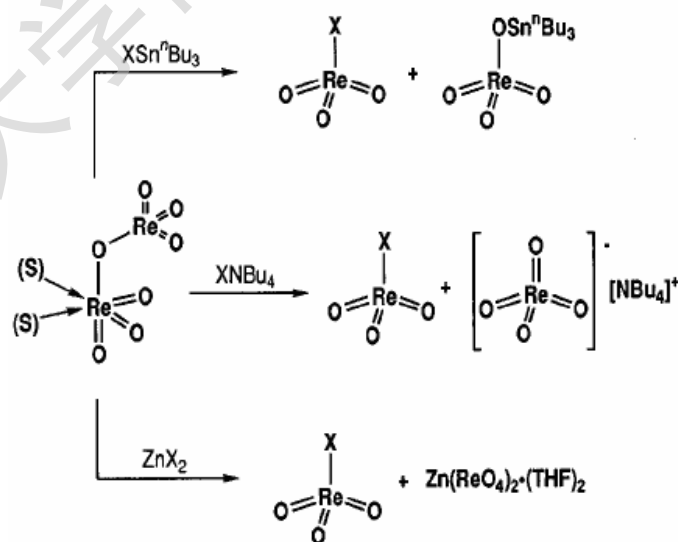


图1.2 XReO_3 的通用制备方法^[3]

由于 Re_2O_7 中 ReO_4 基团易离去,易被其它亲核试剂取代,因此用上述方法还

可以制备一些拟卤素化合物，如 CNReO_3 和 SCNReO_3 。尽管大家对 XReO_3 的性质很感兴趣，但都受困于合成和后处理的不易，因而其实际应用受到限制^[4]。

1. 2. 2 有机铼(VII)氧化物

上世纪五、六十年代，低氧化态的有机金属化合物占据了有机金属化学的全部。但随着有机金属化学认识的深入，人们发现高氧化态有机金属化合物可以直接作为催化剂或是作为催化剂的前驱体参与许多重要的过程，例如烯烃易位聚合和环氧化等。而高价有机铼氧化物在这些方面均扮演着重要的角色^[3]，其中研究最多的是七价有机铼氧化物^[5]。

1963年，Fischer首次尝试合成有机金属铼氧化物。他的学生Riedel用 ClReO_3 和 $\text{Na}(\text{C}_5\text{H}_5)$ 反应试图制备 $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{ReO}_3$ ，并预言该化合物具有象钢琴凳一样的半三明治结构，但实验中仅得到环戊二烯。第一个有机铼氧化物，即 $(\text{CH}_3)_4\text{ReO}$ 和 $((\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2)_4\text{ReO}$ ，是由G. Wilkinson和他的合作者在1974年合成出来的^[6,7]。在其后的十年里，更多的有机铼氧衍生物被报道，但是大部分的产率均处于较低水平。

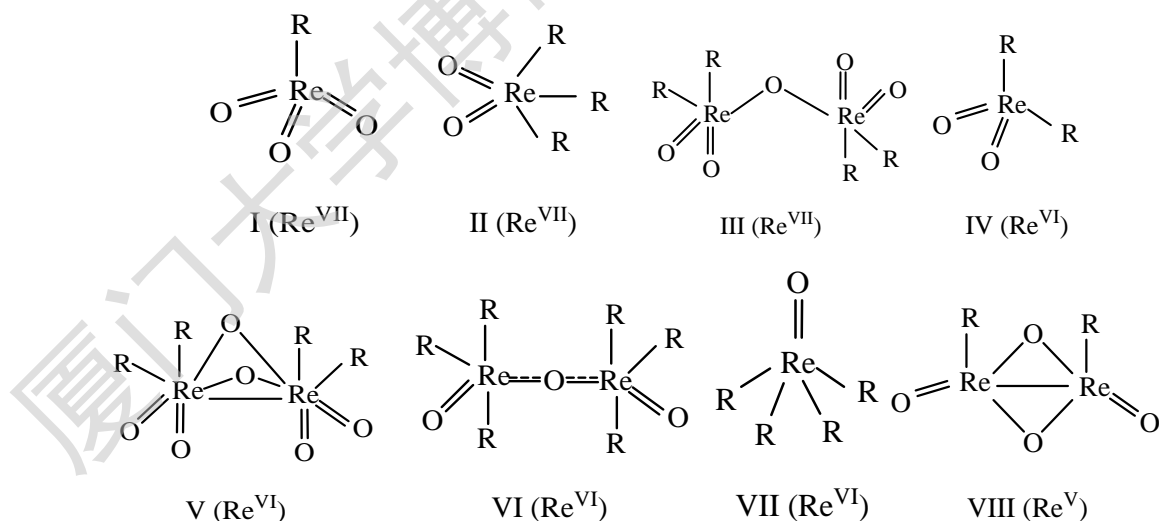


图1.3 八个类型的有机金属铼氧化物结构^[5]

上世纪九十年代以来，很多人对有机铼(VII)氧化学的进展作过总结^[8]，总体来看有机铼氧化物可以分为八个不同类型。它们仅含Re、末端氧配体、桥氧和

有机基团（R=烷基、芳基）的中性分子（化合物I—VII，图1.3）。这些分子的正常氧化态是VII、VI 和V。从这八个类型可以推出更多的保留在VI 和 VII氧化态的衍生物^[5]。

到目前为止，I 类型的金属铼（VII）氧化物是研究最彻底的，也是应用最广泛的，与 I 型化合物相比，目前仅有少量的 II—VIII 型化合物被报道，这主要是由于它们的合成相对低效、困难，因此这方面的进展也远不如I型化合物的多。目前用于合成I型金属铼氧化物的方法通常有两种：一是用多种氧化剂氧化低氧化态的铼先驱体（如羰基铼），但是此种方法只能得到少量的金属铼氧化物^[9,10]，如只有具有稳定给电子配体的化合物才能从Re(I)氧化成Re(VII)（例如Cp^{*}基团）^[10]。而目前最佳的反应途径是，室温下以甲基三氧化铼为催化剂催化H₂O₂氧化羰基金属铼^[11]。下图总结了以Re(VII)先驱体开始合成 I 型三氧化有机金属铼衍生物的路径。

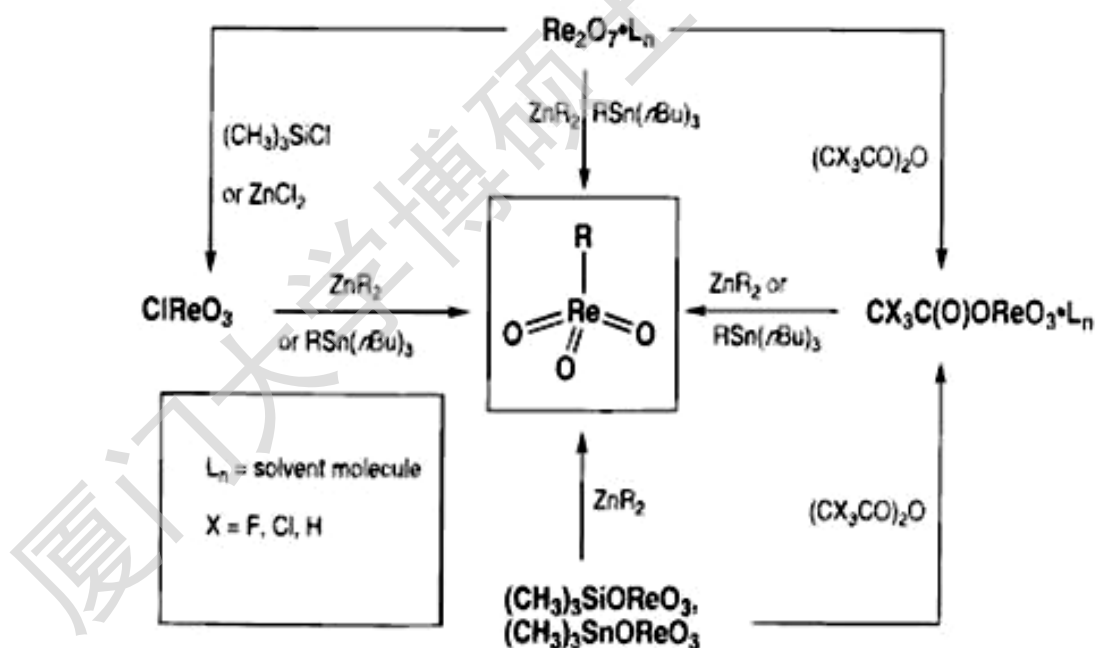


图1.4 I 型三氧化有机金属铼衍生物的合成路径^[5]

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库